Ueber einige neue geometrisch isomere Derivate des Diphenyläthylens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Adolf Heyde
aus Felsberg.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1910.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0133

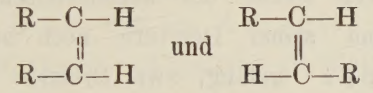
Meiner lieben Mutter

und dem Andenken meines lieben Vaters

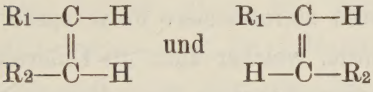
in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

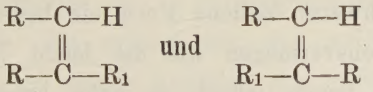
Stereoisomere Derivate des Äthylens können entstehen, wenn je ein Wasserstoffatom der beiden Methylengruppen durch untereinander gleiche oder verschiedene Substituenten ersetzt wird.

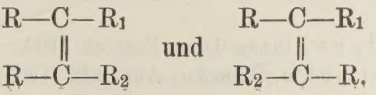


oder



Ebenso sind Stereoisomere zu erwarten, wenn auch noch ein drittes oder viertes Wasserstoffatom substituiert wird; es muss nur dafür gesorgt sein, dass die an einem Kohlenstoffatom stehenden Substituenten voneinander verschieden sind.





Als die bekanntesten aromatischen stereoisomeren Derivate seien hier die isomeren Zimmtsäuren, sowie die Cumarsäuren erwähnt, deren labile Formen sich leicht nach bekannten Methoden in die stabilen umwandeln lassen, während der umgekehrte Vorgang nicht ausführbar war. Auch von dem Stilben und seinen Derivaten sind Stereoisomere bekannt:

$$C_6H_5—C—H \quad \| \quad C_6H_5—C—H \qquad \text{und} \qquad C_6H_5—C—H \quad \| \quad H—C—C_6H_5.$$

Während also die Formen des symmetrischen Diphenyläthylens bereits bekannt und untersucht waren, waren solche des asymmetrischen Diphenyläthylens und seiner Derivate noch nicht bekannt, bis es Kippe[1] gelang, zwei Bromide des o-Anisylphenyläthylens darzustellen, die er für stereoisomer hielt, und deren stereoisomere Form später von Simon[2] bewiesen wurde, welcher auch die Chloride und Bromide des o-Anisylphenyläthylens, des α-Naphtylphenyläthylens, des p-Bromdiphenyläthylens und die Bromide des o-Oxydiphenyläthylens darstellte und näher untersuchte.

In ihrem Verhalten zeigten die Isomeren teilweise recht beträchtliche Unterschiede. Ihre Löslichkeit in Alkohol ist bei der höher schmelzenden Form um ungefähr 30 % geringer als bei ihrer stereoisomeren, ferner zeigt die schwerer lösliche Form ein bedeutend besseres Kristallisationsvermögen als die leicht lösliche. Ihre Siedepunkte liegen jedoch so nahe beieinander, dass

---

1) O. Kippe, Inaug.-Diss. Rostock 1904.
2) Stoermer u. Simon. Ann. 342 (1905) 1.

eine Trennung durch fraktionierte Destillation nicht möglich ist. Ihre Siedepunkte können sogar, wie Simon bei den Bromiden des o-Anisylphenyläthylens nachgewiesen, vollkommen gleich sein. Ihre Schmelzpunkte liegen um ungefähr 30° auseinander. Auch hinsichtlich ihrer Stabilität weisen die Stereoisomeren einen ganz bedeutenden Unterschied auf. Während die eine Form durch Belichten mit der Uviollampe leicht in die andere umgelagert werden kann, gelingt es nur in den seltensten Fällen die andere zur Umlagerung zu bringen.

Während bei den von Simon dargestellten Derivaten sich die höher schmelzende Verbindung auffälligerweise als die gegen ultraviolettes Licht labile erwies, war diese z. B. bei den von Altgelt[1] dargestellten Anisyl-Tolyläthylenen und anderen die stabile Form.

Das von Simon beschriebene p-Bromdiphenyläthylen und seine Bromide gaben nun Veranlassung zu weiteren Untersuchungen über die halogensubstituierten Diphenyläthylene und deren Derivate, mit denen sich die vorliegende Arbeit befasst. Zugleich sollten weitere Erfahrungen auf dem Gebiete der in einem Benzolkern monohalogenierten Diphenyläthylene gesammelt werden.

Die von Simon gemachten Angaben bestätigten sich bei einer Nachprüfung, zu der die auffallend grosse Differenz von 64° zwischen den Schmelzpunkten der beiden Monobromide des p-Bromdiphenyläthylens Veranlassung gab. Es gelang mir, das p-Bromdiphenyläthylen, das nach seinen Angaben eine leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, an Acetophenon erinnernden

---

1) Altgelt, Inaug. Diss. Rostock 1908.

Geruche ist, die durch Abkühlen nicht fest wird, zur Kristallisation zu bringen, aber entgegen den Angaben Simons erwies sich das in Alkohol schwer lösliche α-Monobromid als die lichtstabile Form, in die das β-Monobromid durch Belichten umgelagert werden kann.

Während die Bromide des o- und p-Chlordiphenyläthylens, sowie die Chlordiphenylpropylene und p-Brompropylene bei ihrer Herstellung gut zu erhalten waren, zeigten sich bei den Versuchen zur Herstellung der o-Joddiphenyläthylenmonobromide schon eine merkliche Änderung, indem nur ein Bromid, und zwar die stabile Form entstand. Ebenso konnte nur ein o-Jodpropylen, ebenfalls die stabile Form, erhalten werden.

Während jedoch bei den Chloräthylenmonobromiden, sowie den Chlorpropylenen die höher schmelzende α-Form die labile war, zeigten die p-Brompropylene das umgekehrte Verhalten, indem hier das α-Propylen die stabile Form bildete, in die das β-Propylen durch Belichtung leicht umgelagert werden kann. Durch Einführung eines Jodatoms in einen Phenylrest wird nun die Bildung der Äthylenmonobromide sowohl wie auch der Propylene vollständig zu Gunsten der stabilen Form verschoben, indem hier die Bildung der labilen Form gänzlich unterbleibt. Eine gleiche Wirkung wie das Jod zeigt ferner auch der Phenoxyrest. An Stelle des Jods in einen Phenylrest eingeführt, veranlasste er auch hier nur die Bildung eines Monobromides und zwar der stabilen Form.

Es scheint hiernach durch grössere Belastung des Phenylrestes durch Brom, Jod oder den Phenoxyrest die Stabilität zu Gunsten der α-Form verschoben zu werden,

was auch mit der von Altgelt gemachten Beobachtung übereinstimmt, welcher feststellte, dass durch die Methylgruppe, in den freien Phenylrest des p-Anisylphenyläthylens eingeführt, die Stabilität der α-Form begünstigt, und dass durch die Methoxygruppe und die Aethoxygruppe die Stabilität der α-Form soweit verstärkt wird, dass sogar von selbst eine Umlagerung der β- in die α-Form stattfinden kann, so beim o-Anisyl-p-Anisyl-β-monobromäthylen und beim o-Anisyl-p-Phenethyl-β-monobromäthylen.

Weiter habe ich versucht nach den Angaben Ullmanns[1] das Halogen gegen andere Gruppen auszutauschen. Die merkwürdige Eigenschaft des bei dieser Gelegenheit dargestellten o-Phenoxydiphenylketons, sich im Lichte braun zu färben und im Dunkel nach einiger Zeit seine ursprüngliche Farbe wieder anzunehmen, veranlasste mich, um dies Verhalten näher zu untersuchen, zu dem Versuche, ähnliche Ketone auf die angegebene Weise herzustellen. Es gelang jedoch nicht, weitere phototrope Verbindungen von analoger Konstitution darzustellen.

Auch von anderer Seite sind derartige Phototropieerscheinungen beobachtet worden[2].

So hat Stobbe die gleiche Beobachtung bei Fulgiden und anderen Stoffen gemacht. Bei der Belichtung färbt sich z. B. Triphenylfulgid hellbraun und nimmt in der Dunkelheit seine ursprüngliche Farbe wieder an. Bei abwechselnder Belichtung und Verdunkelung wiederholt

---

1) Ullmann A. 350 (1906) 83 B 83 (1905) 2211.

2) Stobbe C (1908) I 2167. Hantzsch B 40 (1907) 1535. Manchot und Fuhrlong B 42 (1909) 4384.

sich dieser Vorgang, doch wird der Farbenunterschied zwischen dem belichteten und nicht belichteten Teil immer kleiner. Das Hellbraun der belichteten Fläche verblasst immer mehr und schliesslich wechselt das hellgelb gewordene Pulver bei verschiedener Intensität der Beleuchtung seine Farbe nicht mehr. Aus dem ursprünglichen lichtlabilen Fulgid ist das farblose licht- und dunkelstabile Photoanhydrid entstanden. Eine ähnliche Beobachtung, wie die angeführte, konnte ich an dem Phenoxydiphenylketon nicht machen.

Ferner sollte dann noch das Verhalten einiger Ketoxime gegen das an chemisch wirksamen Strahlen so reiche Licht der Uviollampe untersucht werden.

Zu dieser Untersuchung wählte ich zwei in ihrem Verhalten nach den vorliegenden Untersuchungen entgegengesetzte Ketoxime, das des p-Anisyl-Phenylketons[1] und des p-Tolyl-Phenylketons[2], die in zwei stereoisomeren Formen vorkommen, von denen sich auffälligerweise glatt nur das niedrigschmelzende β-Anisylphenylketoxim nach Beckmann umlagern und acetylieren lässt, während dies bei seinem Stereoisomeren nur bei niederer Temperatur der Fall ist. Bei gewöhnlicher Temperatur dagegen lagert sich letzteres während der Reaktion in sein Stereoisomeres um, ein Verhalten, das auch mit der Beobachtung übereinstimmt, dass beim Behandeln des p-Anisylphenylketons mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung die hochschmelzende α-Verbindung nur in geringer Menge gebildet wird, während in saurer Lösung ihre

---

1) B. 24 (1891) 45, 25 (1892) 1699. Ann. 264 (1891) 157.
2) B. 24 (1891) 3482. Ann. 252 (1889) 11.

Bildung sogar ganz unterbleibt. Es ist also die hochschmelzende α-Form als die labile anzusehen, während die β-Form die stabile ist. Da die Oxime des p-Tolyl-Phenylketons das umgekehrte Verhalten zeigen, bei ihnen also die hochschmelzende α-Form die stabile, die β-Form dagegen die labile ist, wurden, um ihr Verhalten gegen das an ultravioletten Strahlen reiche Licht der Uviollampe zu prüfen, die Oxime des p-Anisyl-phenylketons und die des p-Tolylphenylketons gewählt. Das Verhalten der letzteren beim Acetylieren, sowie bei der Beckmannschen Umlagerung ist das allgemein beobachtete und bildet das Verhalten der p-Anisylphenylketoxime also eine Ausnahme. Ich habe beide Oximpaare dargestellt und sie in alkoholischer Lösung den Strahlen der Uviollampe ausgesetzt. Merkwürdigerweise zeigen beide hier ein gleiches Verhalten, indem sich bei beiden das höher schmelzende Oxim in seine niedrig schmelzende Form umlagert.

Experimenteller Teil.

o-Chlordiphenyläthylen.

$$C_6H_4Cl—C(=CH_2)—C_6H_5$$

Das zur Darstellung des o-Chlordiphenyläthylens notwendige o-Chlorbenzophenon stellte ich aus o-Chlorbenzoylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid nach der von Verley[1] angegebenen Modifikation der Friedel-Craft'schen Reaktion dar, wobei ich jedoch abweichend von den von Verley gemachten Angaben nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung unter beständigem Evakuieren bis zum Sieden erwärmte und so mit den letzten Resten der Salzsäure auch einen Teil des in grossem Überschuss angewandten Benzols abdestillierte.

Mit Äther aufgenommen, wurde dann das Reaktionsprodukt mit Sodalösung wiederholt kräftig im Scheidetrichter geschüttelt, mit Wasser gut ausgewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen.

Bei 330° geht ein farbloses Öl über, das bald kristallinisch erstarrt und bei 45—46° schmilzt.

Zur Darstellung des o-Chlordiphenyläthylens wurden 10 g Magnesiumspähne mit vollkommen trocknem Äther

1) Verley, C (1897) II 1171.

überschichtet und in der von Altgelt[1] angegebenen Weise 60 g Jodmethyl, die in etwa 100 ccm wasserfreiem Äther gelöst wurden, zugesetzt und nach Beendigung der Reaktion noch einige Zeit gelinde erwärmt.

Zu der durch Eis gut gekühlten Lösung von Magnesiumjodmethyl liess ich nun eine Lösung von 45 g vollkommen reinem und trockenem o-Chlorbenzophenon in 120 ccm wasserfreiem Äther gelöst, langsam hinzutropfen, wobei jeder einfallende Tropfen eine deutlich wahrnehmbare Braunfärbung, die jedoch sofort wieder verschwand, hervorrief.

Nachdem alles Keton eingetragen war, wurde das Reaktionsprodukt bis zum schwachen Sieden erhitzt und nach dem Erkalten durch Eiswasser zersetzt. Längeres Erwärmen des Reaktionsproduktes muss jedoch vermieden werden, da dies, wie ich wiederholt beobachten konnte, die Bildung hochsiedender öliger Nebenprodukte, natürlich auf Kosten des Äthylens, begünstigt.

Um das bei der Darstellung des Äthylens zu erwartende Karbinol

$$C_6H_4Cl—C(OH)(CH_3)C_6H_5$$

zu isolieren und eine Wasserabspaltung zu verhindern, löste ich den entstandenen Magnesiumniederschlag in verdünnter Essigsäure auf. Die ätherische Schicht trennte ich im Scheidetrichter von der sauren wässerigen Lösung, wusch erstere mit Sodalösung und danach mit Wasser gut aus und liess den Äther bei Zimmertemperatur verdunsten. Die letzten Reste des Äthers wurden durch anhaltendes Evakuieren im Exsikkator entfernt.

1) Altgelt, Inaug.-Diss. Rostock 1908.

Das zurückbleibende gelbgefärbte Öl zeigte alle Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung, war jedoch auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen. Zur Reinigung wurde es mit Äther aufgenommen, mit trockenem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert; bei 11 mm Druck und einer Temperatur von 156° ging ein gelblich gefärbtes Öl über, das Brom und Kaliumpermanganat sofort entfärbte und dessen Analyse einen Halogengehalt von 16,43 % ergab, der mit dem für das Äthylen berechnete Halogengehalt von 16,52 % übereinstimmt.

1,3472 g Substanz ergaben 0,9481 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14} H_{11} Cl$: 214,45.	
Cl = 16,52 %	Cl = 16,43 %

Da nun die Vermutung nahe lag, dass der Überschuss des angewandten Magnesiumjodmethyls wasserabspaltend gewirkt habe, wurde der Versuch unter Anwendung der berechneten Mengen wiederholt, auch wurde jede Erwärmung vermieden und der Magnesiumniederschlag unzersetzt ausgeäthert. Auch diesmal hatte eine Wasserabspaltung stattgefunden und sich das Aethylen gebildet.

Das so dargestellte Aethylen wurde in dem fünffachen Volumen Schwefelkohlenstoff gelöst, und zu der durch eine Kältemischung gut abgekühlten Lösung die berechnete Menge (2 Mol.) einer 10 %igen Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff hinzutropfen lassen.

Anfangs wurde jeder einfallende Tropfen sofort entfärbt. Als jedoch alles Brom eingetragen war, blieb

eine bräunliche Färbung bestehen, und es machte sich eine, wenn auch nur schwache Bromwasserstoffabspaltung bemerkbar. Die ganze Lösung blieb dann bei Zimmertemperatur ungefähr eine Stunde ruhig stehen, um eine vollständige Aufnahme des angewandten Broms zu bewirken und wurde nun in einen kleinen Rundkolben gegossen, der durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen wurde, durch dessen eine Bohrung eine in eine Spitze ausgezogene Glasröhre bis in die Lösung hineinragte, während durch die andre Öffnung fortwährend Luft durch die Lösung gesaugt wurde. Hierbei trat eine so starke Abkühlung ein, dass der Kolben in Wasser von 30 bis 40 ° getaucht werden konnte ohne eine allzugrosse Erwärmung seines Inhaltes und damit eine Bromwasserstoffabspaltung fürchten zu müssen.

Nachdem auf diese Weise aller Schwefelkohlenstoff verdunstet war, blieb im Kolben eine weisse kristallinische Masse, die nach dem Abpressen auf Ton und vorsichtigem Umkristallisieren aus Äther, wobei jede Erwärmung vermieden wurde, den konstanten Schmelzpunkt von 79 ° aufwies, zurück. Die Halogenbestimmung der mehrfach umkristallierten Verbindung stimmte mit dem für das

o-Chlordiphenyläthylendibromid

berechneten Halogengehalte in befriedigender Weise überein.

0,9214 g Substanz ergaben 1,2539 g AgCl + AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{11}ClBr_2$ = 374,45	
Br = 42,71 %	Br = 42,8 %
Cl = 9,46 „	Cl = 9,51 „

Um die bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam vor sich gehende Bromwasserstoffabspaltung zu beschleunigen, wurde das Dibromid längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei im Anfang grosse Mengen Bromwasserstoff entwichen. Als die Abspaltung nachgelassen hatte, löste ich das zurückbleibende Öl noch zwei- bis dreimal in Alkohol, den ich auf dem Wasserbade verdampft und nahm dann das Öl mit Äther auf, trocknete und destillierte im Vakuum. Anfangs machte sich auch jetzt noch eine starke Bromwasserstoffabspaltung bemerkbar, die jedoch bald nachliess. Die Hauptmenge ging bei 189—192° und 14 mm Druck über. Die Analyse des farblosen übergegangenen Öls ergab denselben Gehalt an Halogen, wie die für das o-Chlordiphenyläthylenmonobromid ausgeführte theoretische Berechnung.

0,8241 g Substanz ergaben 0,8242 g AgCl + AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{10}ClBr$ = 293,59	
Cl = 11,73 %	Cl = 11,63 %
Br = 27,24 „	Br = 27,32 „

o-Chlordiphenyläthylen-α-monobromid.

$$\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = CHBr.$$

Zur Trennung der beiden Bromide wurde das ölige Gemisch beider in Alkohol gelöst und darauf stark abgekühlt. Nach einiger Zeit schieden sich beim Reiben mit dem Glasstabe feine Kristalle aus. Als nach einiger Zeit keine Kristallausscheidung mehr bemerkbar war, wurde der Kristallniederschlag abgesaugt und aus warmem Alkohol und Äther umkristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren zeigte sich der Schmelzpunkt konstant. Schmelzpunkt 46°.

Aus der Mutterlauge schieden sich beim Abkühlen der eingedampften Lösung und Impfen mit den zuerst erhaltenen Kristallen noch geringe Mengen von dem oben angegebenen Schmelzpunkte ab.

Nach dem Eindampfen der Mutterlauge blieb ein schwach gelblich gefärbtes Öl zurück, das auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen war und das der erstgenannten Form isomere

o-Chlordiphenyläthylen-β-monobromid

in annähernd reiner Form bildet.

Während das hochschmelzende Bromid eine nur geringe Löslichkeit in Alkohol zeigt, ist die des β-Bromides bedeutend grösser, wie ja bereits bei ihrer Trennung näher angegeben wurde.

Um ihre Löslichkeit genauer zu bestimmen, verfuhr ich in folgender Weise: Zunächst stellte ich eine kon-

zentrierte Lösung des zu untersuchenden Körpers in warmem 96%igem Alkohol her und liess dann auf Zimmertemperatur abkühlen, wobei der Überschuss des gelösten Körpers wieder ausfiel. Um diese Ausfällung möglichst vollkommen zu gestalten, wurden die Wände des Gefässes mit einem Glasstabe gerieben. Nach einigen Stunden wurde dann die Lösung in ein vorher gewogenes Wägeglas filtriert, wieder gewogen, und der Alkohol im Trockenschrank verdunstet, bis das Gewicht konstant blieb. Aus den gefundenen Daten konnte die Löslichkeit berechnet wurden. Sie betrug für das α-Monobromid 5,73%, für die ölige Modifikation dagegen 31,04%.

Zum Zweck der Umlagerung wurde eine gewogene Menge beider Stereoisomeren in Alkohol gelöst, und gut verkorkt, dem Lichte der Uviollampe ausgesetzt. Nach 150stündiger Belichtung wurde die Lösung eingedampft und abermals ihre Löslichkeit in der oben angegebenen Weise bestimmt. Beim Eindampfen der belichteten Lösungen blieb bei dem α-Monobromid sowohl, wie bei seinem Stereoisomeren ein gelbes Öl zurück. Aus der belichteten α-Verbindung konnte ich durch Lösen in Alkohol und starkem anhaltenden Abkühlen noch einen Teil der unveränderten α-Verbindung isolieren, während der Rest ölig blieb. Aus dem belichteten β-Monobromid dagegen konnten keine Kristalle erhalten werden. Während die Löslichkeit der α-Verbindung von 5,73 auf 20,69% gestiegen war, war die der β-Verbindung von 31,04% auf 31,15% gestiegen. Diese geringe Steigerung hat wohl ihren Grund nur in Versuchsfehlern.

p-Chlordiphenyläthylen.

$$\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = CH_2$$

Das zur Darstellung des p-Chlordiphenyläthylens verwandte p-Chlorbenzophenon wurde in der beim o-Chlorbenzophenon beschriebenen Weise dargestellt und gereinigt. Unter gewöhnlichem Druck siedet dasselbe bei 360—380°. Das bei dieser Temperatur übergehende Öl erstarrt beim Abkühlen sofort. In warmem Alkohol ist es leicht löslich. Setzt man zu der erwärmten alkoholischen Lösung Wasser bis zur schwachen Trübung und lässt dann gut abkühlen, so scheidet sich das p-Chlorbenzophenon kristallinisch aus und schmilzt bei 78°.

Zur Darstellung des Aethylens wurden ein Mol. Magnesiumspähne mit der berechneten Menge Jodmethyl, das in dem etwa zehnfachen Volumen vollkommen wasserfreiem Äther gelöst war, langsam unter guter Kühlung hinzutropfen lassen, zum Schluss noch etwa 100 ccm Äther hinzugeben und einige Zeit schwach erwärmt. Zu der so gebildeten Lösung von Magsiumjodmethylen die durch eine Kältemischung gut abgekühlt wurde, liess ich nun die berechnete Menge p-Chlorbenzophenon in Äther gelöst, langsam hinzutropfen, erwärmte bis zum beginnenden Sieden und zersetzte dann die wieder gut abgekühlte Lösung durch Eiswasser.

Auch hier gelang es mir nicht, das intermediär entstehende Carbinol zu isolieren. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Öl, das ich, um etwa entstandene geringe Mengen des Carbinols durch Wasserabspaltung in das Äthylen zu verwandeln, zwei Stunden

lang mit verdünnter Schwefelsäure kochte, ausätherte, trocknete und im Vakuum destillierte. Bei 23 mm Druck und 178° ging ein anfangs farbloses, zum Schluss der Destillation schwach gelblich gefärbtes, in Alkohol, Äther und andern organischen Lösungsmitteln leichtlösliches Öl über, das in keiner Weise zur Kristallisation zu bringen war.

1,5347 g Substanz ergaben 0,7169 g AgCl = 16,46 % Cl

Berechnet: für $C_{14}H_{11}Cl$ = 214,53 = 16,52 % Cl.

20 g p-Chlordiphenyläthylen wurden in 40 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, und unter guter Kühlung die berechnete Menge Brom (1 Mol.) in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzugegeben. Jeder einfallende Tropfen wurde zunächst sofort entfärbt, später dauerte die Aufnahme des eingetragenen Broms etwas längere Zeit, und es machte sich eine starke Abspaltung von Bromwasserstoff bemerkbar.

Wurde das Brom in der Sonne in die gutgekühlte Lösung des Äthylens eingetragen, so fand eine merklich schnellere Aufnahme des Broms statt.

Nach 2stündigem Stehen wurde dann der Schwefelkohlenstoff in der bereits angegebenen Weise verjagt, wobei grosse Mengen Bromwasserstoff entwichen. Zum Schluss wurde der das Bromid enthaltende Kolben unter beständigem Evakuieren in ein siedendes Wasserbad getaucht, in dem er solange blieb, bis sich beim Öffnen nur noch ein schwacher Geruch nach Bromwasserstoff bemerkbar machte. Der Kolbeninhalt wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei 180—183° und 15 mm Druck ging ein gelbliches

Öl über, das nach längerem Stehen in einer Kältemischung teilweise kristallinisch wurde, und dessen Analyse gleiche Resultate, wie die für das

p-Chlordiphenyläthylenmonobromid

theoretisch berechneten, ergab.

1,1034 g Substanz ergaben 1,2512 g AgCl + AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{10}ClBr$ = 293,41.	
Cl = 12,31 %	Cl = 12,36 %
Br = 27,02 „	Br = 27,11 „

Zur Trennung der Bromide wurde das ölige Gemisch beider in warmem Alkohol gelöst, und die beim Abkühlen entstehende Trübung durch Äther in Lösung gehalten. Beim Verdunsten der ätherisch-alkoholischen Lösung schieden sich gut ausgebildete Kristalle des

p-Chlordiphenyläthylen-α-monobromides

vom Schmelzpunkt 37° aus. Der Schmelzpunkt stieg durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Äther auf 48° und blieb dann konstant. Nach dem Auskristallisieren des α-Monobromides hinterblieb das

p-Chlordiphenyläthylen-β-monobromid

als gelbliches Öl.

Nach etwa 5tägiger Belichtung erwies sich auch hier das α-Monobromid als die labile Form. Während ihre Löslichkeit in Alkohol vor dem Belichten nur

0,97% betrug, war dieselbe nach der Belichtung auf 12,98% gestiegen, während die des β-Monobromides die gleiche geblieben war, nämlich 17,46% und 17,45%.

o-Joddiphenyläthylen.

$$\begin{matrix} C_6H_4J \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = CH_2$$

Zur Darstellung der o-Jodbenzoesäure wurden 100 g rohe Amidobenzoesäure mit 700—800 ccm verdünnter Schwefelsäure verrieben und unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit in Wasser gelöst, diazotiert. Nachdem alles Natriumnitrit eingetragen war, blieb die Lösung noch etwa 1/4 Stunde in der Kältemischung stehen und wurde dann unter kräftigem Umschütteln in eine Lösung von 200 g Jodkalium in 200 ccm verdünnter Schwefelsäure gegossen.

Unter starkem Aufschäumen entwich Stickstoff, und o-Jodbenzoesäure schied sich aus. Darauf wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Abkühlen die ausgeschiedene o-Jodbenzoesäure abgesaugt. In Sodalösung gelöst, filtriert und mit Salz- oder Essigsäure gefällt, bildet sie feine, gelbe Kristalle und schmilzt bei 162°.

Zur Darstellung des o-Jodbenzoylchlorids wurde die sehr sorgfältig getrocknete Säure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid (1 Mol.) versetzt. Da jedoch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die trockene Säure eine sehr heftige ist und auch die Ausbeute zu wünschen übrig liess, habe ich die o-Jodbenzoesäure zunächst mit trockenem Benzol übergossen, sodass

ein dicker Brei entstand. Zu diesem wurde unter guter Kühlung die berechnete Menge Phosphorpentachlorid hinzugesetzt. Die Reaktion trat bald ein, war jedoch nicht so stürmisch, wie sie es ohne Zusatz von Benzol gewesen war. Sobald die Salzsäureabspaltung nachgelassen hatte, wurde noch einige Zeit auf einem siedenden Wasserbade erwärmt und das Reaktionsprodukt der Destillation im Vakuum unterworfen. Nachdem alles Phosphoroxychlorid und Benzol abdestilliert waren, ging das o-Jodbenzoylchlorid bei 25 mm Druck und 140 bis 145° als schwach rötlich gefärbtes Öl über, das in der Vorlage bald kristallinisch erstarrte und aus wasserfreiem Äther vorsichtig umkristallisiert bei 37—40° schmilzt.

o-Jodbenzophenon,

das Wachtler[1] als ein dunkelgefärbtes Öl beschreibt, das nach monatelangem Stehen im Exsikkator nur teilweise erstarrt, erhielt ich als ein nur ganz schwach gelblich gefärbtes Öl, das beim Abkühlen vollkommen erstarrt, als ich das nach Friedel-Crafts dargestellte Keton nach sorgfältigem Auswaschen mit Sodalösung und Wasser durch längeres Erhitzen im Vakuum von den letzten Spuren Benzol befreite, mit Äther aufnahm, trocknete und im Vakuum destillierte. Sein Siedepunkt liegt bei 22 mm Druck bei 222—223° der Schmelzpunkt liegt bei 35°.

Das Keton ist in Alkohol, Äther, Gasolin, Benzol und anderen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und kann

1) B. 26 (1893) 1745.

aus Benzol nur äusserst schwer kristallinisch erhalten werden, was wohl auch der Grund für die oben angegebene Beobachtung Wachtlers ist.

1,7201 g Substanz ergaben 1,3142 g AgJ

Berechnet: Gefunden:

für $C_{18}H_9OJ = 307,85$

J = 41,20 % J = 41,30 %

25 g o-Jodbenzophenon wurden mit einen Überschuss an MagnesiumJodmethyl in der bereits angegebenen Weise zur Reaktion gebracht. Auch hier konnte kein Karbinol isoliert werden. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, ausgeäthert und getrocknet, wurde das erhaltene Öl der Destillation unterworfen. Bei 195—197° und 17 mm Druck ging ein farbloses Öl über, das in der Vorlage bald erstarrte. Aus Alkohol und Äther umkristallisiert, bildet es gut ausgebildete, durchsichtige Kristalle vom Schmelzpunkt 46°.

1,0734 g Substanz ergaben 0,8138 g AgJ.

Berechnet: Gefunden:

für $C_{14}H_{11}J = 305,93$.

J = 41,45 % J = 41,37 %.

Zur Darstellung der Bromide des o-Joddiphenyläthylens habe ich nun unter den verschiedensten Bedingungen die Bromierung vorgenommen, erhielt jedoch stets nur ölige Produkte von wechselndem Halogengehalt. Nur einmal ist es mir gelungen, durch Eintragen der berechneten Menge Broms in eine stark gekühlte Lösung des Äthylens in Schwefelkohlenstoff ein kristallinisches Dibromid vom Schmelzpunkt 69—70° zu erhalten. Da dies jedoch sehr leicht Bromwasserstoff abspaltet, war eine Analyse nicht möglich, wohl aber

lieferte es, vorsichtig abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, ein öliges Monobromid.

1,1012 g Substanz ergaben 1,1916 g AgJ + AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{10}JBr$: 384,75.	
J = 32,94 %	J = 33,21 %
Br = 20,79 „	Br = 20,24 „ .

Seine Löslichkeit betrug vor dem Belichten 10,72 % und nach 150stündigem Belichten 10,59 %. Auch nach dem Belichten wurde beim Eindampfen der Lösung ein gelbliches Öl erhalten, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. Es hatte sich also hier nur ein Bromid gebildet und zwar die stabile Form.

o-Phenoxydiphenylketon.

$C_6H_4(OC_6H_5)—CO—C_6H_5$.

Nach den von Ullmann[1] gemachten Angaben versuchte ich das Chloratom des o-Chlorbenzophenons gegen die Phenoxygruppe auszutauschen, indem ich o-Chlorbenzophenon mit trockenem Phenolnatrium gut zusammen mischte, wenig fein verteiltes Naturkupfer C zusetzte und das Gemisch im Autoklaven oder im Schiessrohr 10—15 Stunden auf 180—200° erhitzte. Der dunkelgefärbte Röhreninhalt wurde mit Äther aufgenommen, wobei das gebildete Clornatrium ungelöst blieb, filtriert, getrocknet und destilliert. Das bei 230—234° und 20 mm Druck übergehende Öl wurde beim Abkühlen bald fest. In warmem Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt, bildete es ein fein kristallinisches Pulver

1) Ullmann, Ann. 350 (1906) 83. B. 38 (1905) 2211.

vom Schmelzpunkt 52—53°, das sich am Sonnenlicht oder an der Uviollampe innerhalb weniger Sekunden stark bräunt und im Dunkel seine ursprünglich weisse Farbe wieder annimmt, ein Versuch, der mit dem gleichen Erfolge mehrmals ausgeführt wurde. In Äther und Gasolin ist es leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich.

0,2105 g Substanz ergaben H_2O : 0,0967 g,
CO_2 : 0,7583 g.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{19}H_{14}O_2$: 274.	
C = 83,21 %	C = 82,08 %
H = 5,08 „	H = 5,12 „ .

Beim Eintropfen einer ätherischen Lösung des so dargestellten Ketons zu der berechneten Menge Magnesiumjodmethyl, nachfolgendem gelinden Erwärmen und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit kaltem Wasser entstand sofort, ohne dass eine Isolierung des Karbinols möglich war, das o-Phenoxydiphenyläthylen als ein schwach gelb gefärbtes Öl dessen Siedepuukt bei einem Druck von 22 mm bei 227—230° liegt.

0,2011 g Substanz ergaben 0,1071 g H_2O und 0,6490 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{20}H_{16}O$: 272.	
C = 88,23 %	C = 88,09 %
H = 5,88 „	H = 5,93 „

Auch hier erhielt ich beim Bromieren, das unter starker Bromwasserstoffabspaltung vor sich ging, nur ein Bromid, dessen Löslichkeit vor und nach dem Belichten gleich blieb und dessen Siedepunkt unter 25 mm Druck bei 235—238° lag.

1,1242 g Substanz ergaben 0,5314 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{20}H_{15}BrO$: 349,96.	
Br = 22,85 %	Br = 22,74 %.

Das Äthylen wie das Bromid zeigten beim Belichten keine Phototropieerscheinungen mehr.

Homologe Kresoxyverbindungen konnten in krystallinischem Zustande nicht erhalten werden. (Vgl. S. 34.)

o-Chlordiphenylpropylene.

$$\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = CH \cdot CH_3.$$

25 g o-Chlorbenzophenon wurden unter guter Kühlung langsam zu der berechneten Menge Magnesiumjodäthyl hinzutropfen gelassen. Die am Anfang heftige Reaktion liess später nach, sodass der Rest der ätherischen Ketonlösung schneller zufliessen konnte. Auch hier wurde nach Beendigung der Reaktion wieder etwa 10 Minuten gelinde erwärmt und dann unter guter Kühlung tropfenweise verdünnte eiskalte Schwefelsäure hinzugegeben. Die ätherische Schicht wurde abgehoben, gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge ging bei 169—172 ° und 13 mm Druck als ein farbloses Öl über, das in Äther und Gasolin leicht löslich ist und bei längerem Stehen und Reiben mit einem Gasstabe in der Kälte zum Teil zu einem Kristallbrei erstarrt. Mit Alkohol verrieben wird es, wie unten näher beschrieben, ebenfalls teilweise kristallinisch.

o-Chlordiphenyl-α-propylen.

Zu Trennung der beiden stereoisomeren Propylene wurde das Gemisch beider in gelinde erwärmtem Alkohol gelöst und darauf gut abgekühlt. Bald schieden sich kleine Öltropfen aus, die beim Reiben mit einem Glasstabe fest wurden. Der entstandene Kristallbrei wurde abgesaugt, die Mutterlauge eingedampft und abermals stark abgekühlt, wobei zuerst wiederum feine Kristalle ausfielen. Der so gebildete Niederschlag schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Äther konstant bei 41 °. In Äther, Petroläther und Gasolin ist er verhältnismässig leicht, in Alkohol dagegen, wie unten angegeben, schwer löslich. Seine Löslichkeit im Alkohol beträgt 2,74 % vor der Belichtung. Nach der Belichtung war dieselbe auf 19,32 % gestiegen.

o-Chlordiphenyl-β-propylen.

Beim Verdampfen der Mutterlauge bleibt die β-Form als ein gelbes Öl zurück, dessen Löslichkeit 27,35 % beträgt und durch Belichtung nicht geändert wird.

1,1082 g Substanz ergaben 0,6908 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{13}Cl$ = 228,45	
Cl = 15,51 %	Cl = 15,44 %

p-Chlordiphenylpropylene

wurden in derselben Weise dargestellt wie oben beschrieben. Das Gemisch der Stereoisomeren ist ölig und siedet unter 50 mm Druck bei 200—205 °. Mit Alkohol verrieben erstarrt es schon bei gewöhnlicher Temperatur

zum Teil. Durch starke Abkühlung wird die Kristallbildung beschleunigt, und es kann auf diese Weise alle α Verbindung von ihrer stereoisomeren Form getrennt werden. Das

p-Chlordiphenyl-α-propylen

schmilzt bei 57° und bildet schöne, lichtbrechende Kristalle, die in Äther leicht, in Alkohol schwer löslich sind und sich aus einem Gemisch beider gut umkristallisieren lassen. In 96prozentigem Alkohol löst es sich zu 4,98 %. Seine Löslichkeit steigt nach 150stündigem Belichten auf 25,93 %.

1,1022 g Substanz ergaben 0,6718 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15}H_{13}Cl = 228{,}45$	
Cl = 15,50 %	Cl = 15,31 %

Das

p-Chlordiphenyl-β-propylen

ist ölig; seine Löslichkeit in Alkohol beträgt 26,48 %. Nach dem Belichten war dieselbe auf 26,7 % gestiegen, das Propylen also unverändert geblieben.

1,4211 g Substanz ergaben 0,8698 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 15,50 %	Cl = 15,14 %

10 g des reinen α Propylenes wurden in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und unter guter Kühlung die berechnete Menge (2 Mol.) Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzugegeben. Bald trat eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung ein, und nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbade blieb ein

gelbes Öl zurück, das in Alkohol gelöst und nochmals eingedampft wurde, bis kein Bromwasserstoff mehr abgespalten wurde.

Mit Alkohol verrieben und gut abgekühlt, schied sich das

p-Chlordiphenylpropylen-α-Monobromid

kristallinisch aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 63°. In Äther ist es leicht löslich, seine Löslichkeit in Alkohol beträgt 3,04% und steigt durch 150stündiges Belichten auf 17,7%.

1,3042 g Substanz ergaben 1,3052 g AgCl + AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{12}ClBr$: 307,45.	
Cl = 11,53%	Cl = 11,60%
Br = 26,02 „	Br = 26,00 „ .

Das p-Chlordiphenylpropylen-β-Monobromid

ist ölig. Seine Löslichkeit wird durch Belichtung nicht geändert und beträgt 29,37%.

Dieselben Stereoisomeren erhielt ich auch beim Bromieren des β-Propylens, sowie eines Gemisches beider Formen.

1,1001 g Substanz ergaben 1,7355 g AgCl + AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{12}ClBr$: 307,45.	
Cl = 11,53%	Cl = 11,32%
Br = 26,02 „	Br = 26,21 „ .

p-Bromdiphenyl-α-propylen

wurden in der oben angegebenen Weise durch Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf p-Brombenzophenon, das ich aus p-Brombenzoylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid in der oben angegebenen Weise in guter Ausbeute erhielt, in ätherischer Lösung und Zersetzung des Reaktionsgemisches durch verdünnte kalte Schwefelsäure erhalten. Das Gemisch der entstandenen Propylene siedet unter 35 mm Druck bei 193—197°.

Mit Alkohol verrieben fällt das α-Propylen aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 75°. In Äther ist es leicht, in Alkohol schwer löslich. Aus Alkohol und Äther bildet es gut ausgebildete Kristalle. Seine Löslichkeit beträgt 2,09% und wird durch Belichtung nicht geändert.

Aus der alkoholischen Mutterlauge schied sich beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels das

p-Bromdiphenyl-β-propylen

kristallinisch aus. Aus Alkohol und Äther mehrfach umkristallisiert, lag sein Schmelzpunkt bei 38°. Die Löslichkeit des Propylens beträgt 35,46%, fällt aber durch 150stündiges Belichten auf 17,79%. Aus der eingedampften Lösung des letzteren schieden sich beim Abkühlen zunächst grössere Mengen des α-Propylens aus, die nach einmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt des α-Propylens zeigten, aus der Mutterlauge konnte der Rest als β-Verbindung isoliert werden. Es hatte sich also hier auffallenderweise das β-Propylen in das α-Propylen umgelagert.

1,2134 g α-Bromid gab 0,8311 g AgBr.
1,0473 g β-Bromid gab 0,7212 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{13}Br$: 272,96.	
29,29 % Br	α-Propylen = 29,17 % Br
	β-Propylen = 29,31 „ Br.

o-Joddiphenylpropylen.

$$\begin{matrix} C_6H_4J \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = CHCH_3.$$

Das o-Joddiphenylpropylen wurde durch Einwirkung von o-Jodbenzophenon auf Magnesiumjodäthyl dargestellt. Es bildet ein bei 18 mm Druck und einer Temperatur von 230—237° siedendes gelbgefärbtes dickes Öl, das nach längerem Stehen in einer Kältemischung erstarrt und, aus Äther umkristallisiert, bei 52° schmilzt. Mit Alkohol verrieben und abgekühlt kristallisiert es nicht aus.

Um die Bildung zweier stereoisomeren Formen nachzuweisen, habe ich die Löslichkeit des Öls bestimmt, darauf die Lösung etwa 200 Stunden den Strahlen der Uviollampe ausgesetzt und wieder die Löslichkeit bestimmt. Sie wurde vor dem Belichten zu 3,06 % und nach demselben zu 3,03 % gefunden. Ich habe die Darstellung der Propylene in der verschiedensten Weise modifiziert, aber stets mit dem gleichen Erfolge. Da die Analyse des Öles mit der des gesuchten Propylenes befriedigende übereinstimmende Resultate ergibt, darf die Bildung nur eines und zwar des stabilen Propylenes angenommen werden.

0,8320 g Substanz ergaben 0,6178 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{13}J$: 319,85.	
J = 39,69 %	40,13 %.

Bei der in der vorher beschriebenen Weise vorgenommenen Bromierung, die unter starker Bromwasserstoffabspaltung vor sich geht, bildet sich ein bräunliches Öl, das bei 230° uud 25 mm Druck siedet. In Alkohol ist es zu 10,72 % löslich und kristallisiert beim Verreiben und Abkühlen nicht aus. Durch Belichtung wird seine Löslichkeit nicht geändert. Bemerkt sei noch, dass die Bromierung unter sehr guter Kühlung und nur langsam erfolgen muss.

0,9432 g Substanz ergaben 1,0060 g AgJ + AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{12}JBr$: 388,81.	
J = 32,40 %	J = 32,35 %
Br = 19,79 „	Br = 20,01 „ .

Wie beim o-Chlorbenzophenon habe ich auch beim o-Chlordiphenyläthylen und seinen Bromiden, sowie beim p-Chlordiphenyläthylen und dessen Bromiden versucht, das Halogen gegen den Phenoxyrest auszutauschen. Trotz der verschiedensten Versuchsanordnung ist es mir nicht gelungen, einen Austausch herbeizuführen. Auch habe ich, um die beim o-Phenoxydiphenylketon gemachte Beobachtung der Lichtempfindlichkeit näher zu untersuchen, den Austausch des Chlors im o-Chlorbenzophenon gegen die Kresoxygruppe herbeizuführen gesucht. Während es beim o-Chlorbenzophenon in guter Ausbeute gelang und ein gut kristallisierendes Keton lieferte, gelang ein solcher

Austausch durch o-Kresolnatrium nicht. Auch m- und p-Kresolnatrium führten nicht zu dem gewünschten Ziele. Ich erhitzte zunächst ein Gemisch von o-Chlorbenzophenon und Kresolnatrium, dem ich etwas Naturkupfer hinzugesetzt hatte, im offenen Gefäss im Ölbade längere Zeit bis zu 12 Stunden auf 160—180 °, ohne dass ein Austausch stattgefunden hatte, einerlei ob ich o- m- oder p-Kresolnatrium anwandte, auch ein grosser Überschuss an Kresolnatrium führte nicht zu dem gewünschten Ziel, ebenso resultatlos verliefen die Versuche, durch Erhitzen im Autoklaven einen Austausch herbeizuführen. Ich versuchte nun den Austausch des Chlors gegen die Aethoxygruppe durch Natriumäthylat herbeizuführen. o-Chlorbenzophenon wurde mit zwei Mol. Natriumäthylat gut im Mörser verrieben, Naturkupfer hinzugesetzt und das Gemisch gelinde über der Flamme erwärmt. Bald machte sich an einer Stelle eine auffallende Braunfärbung bemerkbar, die durch das ganze Gemisch hindurchging. Es trat eine sehr starke Erwärmung ein, sodass der Kolbeninhalt zu sieden begann, weshalb der Hals des Kolbens mit einem Kork verschlossen wurde, der ein weites Steigrohr trug. Nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, wurde dann noch einige Zeit über freier Flamme oder im Oelbad erwärmt, dann der Kolbeninhalt ausgeäthert, und der Aether verdunstet. Ich erhielt so ein gelbes, halogenfreies Oel, das jedoch auf keine Weise zum Kristallisieren zu bringen war. Bei verschiedenen Versuchen, etwa entstandenes Keton als Oxim zur Ausscheidung zu bringen, lieferte es Spuren eines bei 191 ° schmelzenden stickstoffhaltigen Körpers. Zur Darstellung der Oxime habe ich das Oel in Alkohol gelöst und 3 Mol.

salzsaures Hydroxylamin in Wasser gelöst, hinzugegeben. Es konnten jedoch weder nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur noch nach längerem Erhitzen grössere Mengen Oxim zur Ausscheidung gebracht werden.

Verhalten stereoisomerer Ketoxime beim Belichten.

Um auch das Verhalten stereoisomerer Ketoxime gegen das Uviollicht zu untersuchen, wählte ich zwei Ketoxime, von denen sich nach den bisher gemachten Versuchen, bei dem einen die höherschmelzende α-Form, bei dem andern dagegen die β-Form als stabil erwiesen hatte. Der letztere Fall bildet die Ausnahme und wurde von Hantzsch bei den p-Anisyl-phenylketoximen beobachtet [1], welches ich daher zur Untersuchung wählte. Als anderes Beispiel dienten die Oxime des p-Tolyl-phenylketons [2]. Die Herstellung beider Oxime bot keine Schwierigkeiten. 1 Mol. Methoxylbenzophenon wurde in Alkohol gelöst und 3 Mol. salzsaures Hydroxylamin in Wasser gelöst und mit überschüssiger Natronlauge versetzt, hinzugegeben. Nach längerem Stehen wurden die Oxime mit Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wurde in Eisessig gelöst und durch fraktionierte Fällung mit Wasser und Umkristallisieren aus Alkohol beide Oxime rein erhalten. Das α Anisylketoxim schmilzt bei 142 °, das β Oxim bei 115—116 °. Die Beckmannsche Umlagerung erzeugt aus dem β-Oxim unter allen Umständen, aus dem α-Oxim aber nur unter —10 ° ausschliesslich das

1) Ber. 24 (1891) 54 B 25 (1892) 1699 Ann. 264 (1891) 157.
2) Ber. 24 (1891) 3482, Ann. 252 (1889) 11.

betreffende Säureanilid; ebenso verhalten sich beide bei der Acetylierung. Nur das niederschmelzende Oxim kann stets glatt umgelagert und acetyliert werden; das höherschmelzende α-Oxim nur bei niederen Temperaturen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sich das letztere während der Reaktion in sein Stereoisomeres. Es ist also hier die β-Form die stabile, während die α-Form die labile bildet. In gleicher Weise wurden die Oxime des p-Tolylphenylketons erhalten und gereinigt.

Das α-p-Tolyl-phenylketoxim schmilzt bei 154°, das entsprechende β-Ketoxim bei 116°.

Auch durch fraktionierte Kristallisation aus verdünntem Alkohol können beide Oxime gut rein erhalten werden. Beim langsamen Verdunsten eines Gemisches beider Oxime scheidet sich zunächst die reine α-Form vom Schmelzpunkt 154° in geringen Mengen aus. Bei den nachfolgenden Kristallausscheidungen war der Schmelzpunkt unscharf. Die Kristalle wurden weich und begannen dann zu schmelzen. So lag der Schmelzpunkt der zweiten Ausscheidung nach vorhergehender Erweichung bei 146°, der der dritten Kristallisation bei 130°. Erst bei 116° war der Schmelzpunkt wieder scharf und es schied sich hier die reine β-Form aus.

Die ausgeschiedenen Gemische konnten durch wiederholte fraktionierte Kristallisation getrennt werden.

Dasselbe Verhalten zeigten die p-Anisyl-phenylketoxime. Das zunächst ausgeschiedene α-Ketoxim schmolz bei 137—138°. Nach einmaligem Umkristallisieren stieg sein Schmelzpunkt auf 143° und blieb konstant. Nachdem sich grössere Mengen eines Gemisches

beider Oxime ausgeschieden hatten, schied sich das reine β-Ketoxim vom Schmelzpunkt 116° aus.

Je 1,5 g der Oxime wurden in Alkohol gelöst und 150—170 Stunden den Strahlen der Uviollampe ausgesetzt, dann wurden die Lösungen eingedampft. Während die aus den β-Ketoximen zuerst ausfallenden Teile den unveränderten Schmelzpunkt ergaben, konnte aus beiden α-Verbindungen nur etwa je 0,3 g des α-Ketoxims isoliert werden, während der Rest sich in die β-Verbindung umgelagert hatte, wie angestellte Mischproben ergaben. Der Schmelzpunkt der β-Verbindung war auf 118° gestiegen, eine andere Umlagerung hatte also nicht stattgefunden.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Stoermer angefertigt, dem ich auch an dieser Stelle für das jederzeit bewiesene Interesse meinen Dank ausspreche.

Lebenslauf.

Am 16. Dezember 1878 wurde ich als der Sohn des Gutsbesitzers Johannes Heyde zu Felsberg, Bez. Cassel, geboren. Bis zu meinem zehnten Lebensjahre besuchte ich die Schule meiner Vaterstadt und dann das Gymnasium zu Cassel und Hersfeld. Von Michaelis 1901 bis Ostern 1905 besuchte ich die Universität Marburg, bestand dort im Wintersemester 1904/05 das Verbandsexamen und wurde Ostern 1905 an der Universität Rostock immatrikuliert. Seit Michaelis 1905 war ich mit der Anfertigung einer Doktorarbeit beschäftigt.